Beiträge zur Kenntnis der Ketonanile

und

der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Arylhydroxylamine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. UNIV. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Friedrich Arndt
aus Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1911.

Erlangen 1911.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

101

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Dekan: Herr Prof. Dr. Noether.
Referent: Herr Prof. Dr. Fischer.

Meinen guten Eltern

in

dankbarer Liebe und Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543505_0104

I.

Theoretischer Teil.

Eine der bedeutendsten Entdeckungen der letzten Jahrzehnte auf dem grossen Gebiete der synthetischen organischen Chemie verdanken wir dem französischen Forscher Grignard. Im Jahre 1900 bewies er durch zahlreiche Untersuchungen, dass analog dem Verhalten des Zink auch das Magnesium befähigt ist, mit vielen organischen Haloidverbindungen zu reagieren. Früher war man auf die Anwendung der Alkyle des Zink angewiesen, mittels derer zahlreiche Synthesen ausgeführt wurden.

Die freien Magnesium-Alkyle, die Philipp Löhr[1]) fand, zeichnen sich durch grosse Reaktionsfähigkeit aus, sind aber beständig, unschmelzbar und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ferner sind sie nicht flüchtig. So standen ihrer Anwendung gewichtige Hindernisse im Wege.

Grignard verdanken wir die Entdeckung, dass man die Halogenverbindungen der Alkyle in absolut ätherischer Lösung direkt mit Magnesium in Reaktion bringen kann. Ihm zu Ehren bezeichnet man deshalb die Reaktion zwischen metallischem Magnesium und

1) Philipp Löhr, A. 261, 72 [1890].

Halogen-Alkyl in ätherischer Lösung als die Grignard'sche Reaktion.

Der Mechanismus der Reaktion ist jedoch durchaus nicht so einfach, wie man nach der Gleichung:

$$Mg + Hlg \cdot R = MgHlg \cdot R$$

annehmen könnte. Grignard neigte der Ansicht zu, dass der Aether dabei eine ganz bestimmte Rolle spielen müsste, dass der Aether gewissermassen als Krystalläther ans Molekül gebunden wäre, zumal sich der Aether erst bei höherer Temperatur teilweise entfernen lässt.

$Mg + HlgR + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 \rightarrow Mg \cdot Hlg \cdot R \cdot C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$.

Spätere Untersuchungen von Tschelinzeff [1]) lassen annehmen, dass nicht nur 1 Mol. Krystalläther, sondern 2 Moleküle in dem organischen Magnesiumkomplexe vorhanden sind nach dem Typus:

$$R \cdot Mg \cdot Hlg \cdot 2C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5.$$

A. v. Baeyer und Villiger [2]) sprachen die Produkte der Wechselwirkung zwischen Magnesium, Halogen-Alkyl und Aether als typische Oxoniumverbindungen an mit der Struktur:

$$\begin{matrix} C_2H_5 - \\ C_2H_5 - \end{matrix} O \begin{matrix} - MgR \\ - Hlg. \end{matrix}$$

Die Annahme Tschelinzeffs [3]), dass der Aether sich als Katalysator betätigt, erwies sich auch nicht als ganz stichhaltig, denn verschiedene Forscher [4]) konnten feststellen, dass selbst ohne Aether die Bildung dieser Ver-

---

1) Tschelinzeff, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 773, 1674, 1682, 1686.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1201 [1902].

3) „ „ „ 37, 3534 [1904].

4) „ „ „ 36, 668, 2608, 4272; [1903] 37, 746 [1904].

bindungen vor sich geht, speziell in der Gruppe des Kampfer. Tschelinzeff[1]) ging der Sache nach und konstatierte, dass die Temperatur den Ausschlag gibt, bei der die Reaktion vollzogen wird. Der Wärmegrad lässt sich jedoch durch Zugabe von Aether herunterdrücken, sodass nur dessen Siedetemperatur im Maximum nötig ist.

Weitere Untersuchungen von Tschelinzeff[2]), wie F. und L. Sachs[3]) zeitigten das Resultat, dass der Aether sich auch durch tertiäre Amine ersetzen lässt, welches Verfahren die Anwendung höherer Temperaturen gestattet.

Die Frage der Konstitution ist jetzt soweit entschieden, dass hier sehr wahrscheinlich eine Isomerie vorliegt, wie sie die von A. v. Bayer vorgeschlagene Strukturformel voraussehen liesse:

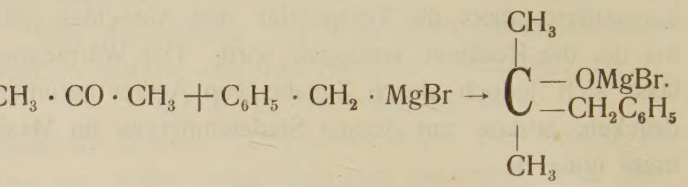
$$R_2O \cdot MgHlg \cdot R \rightarrow \text{I. } R_2O \cdot MgHlg \cdot R^1;$$
$$\text{oder II. } RR^1 \cdot OMgHlg \cdot R.$$

War so zuerst festgestellt, dass metallisches Magnesium mit Halogen-Alkyl in inerten Lösungsmitteln unter Bildung von organischen Magnesiumverbindungen in Wechselwirkung tritt, so fand man bald darauf, dass diese in ganz selten hervorragendem Masse befähigt sind, Additionen mit anderen Körpern einzugehen, die sich weiterhin spalten lassen. Dadurch ist der eminente Wert für synthetische Verwendung ausgesprochen. Die verschiedensten Endprodukte wurden auf diesem bequemen Wege dargestellt, und es existiert jetzt schon eine überwältigende Literatur.

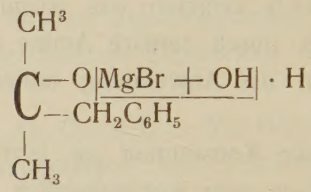
---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4537 [1904].
2) „ „ „ 37, 2081, 4538 [1904].
3) „ „ „ 37, 3088 [1904].

Um ein Beispiel herauszugreifen [1]): Aceton reagiert mit Benzylmagnesiumchlorid in folgendem Sinne:



Das Additionsprodukt zerfällt bei Gegenwart von Wasser:



Wir erhalten also durch Austritt des Magnesiumhalogenides mit dem Hydroxyl des Wassers ein Produkt, das sich durch den gleichzeitigen Eintritt des Wasserstoffatomes als tertiären Alkohol charakterisiert.

Max Busch [2]) fand nun, das sich an die C = N gruppe ebenfalls Kohlenwasserstoffe anlagern lassen. So gelangte er im Verein mit Rinck von den Schiff'schen Basen zu sekundären Aminen. Dass sich auch an die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung der Oxime Anlagerungen ausführen lassen, konnten Busch und Hobein [3]) konstatieren; jedoch geht hier der Prozess wei-

---

1) Grignard, Ann. d. Univers. de Lyon 1901, 1; C. B. 1901 II 623.

2) M. Busch und Rinck, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2691; 38, 1763.
M. Busch und Leefhelm, Zeitschrift für prakt. Chemie 77, 20 [1908].

3) M. Busch und Hobein, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2096 2099 [1907].

ter, indem auch die Hydroxylgruppe durch Alkyl ersetzt wird:

$$R{\cdot}CH{:}NOH + 2R^1MgHlg \rightarrow \begin{matrix} R \\ R^1 \end{matrix}\!>\!C\!-\!N\!-\!R^1 + MgOHHlg;$$

$$\begin{matrix} R \\ R^1 \end{matrix}\!>\!C\!-\!N\!-\!R^1 \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} R \\ R^1 \end{matrix}\!>\!C\!=\!N\!-\!R^1$$

Genau so verhalten sich die Aether der Oxime; z. B.:

$$C_6H_5{\cdot}CH{:}N{\cdot}OR + 2C_6H_5MgBr \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C\!-\!N\!-\!C_6H_5 + MgORBr.$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C\!-\!N\!-\!C_6H_5 \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C\!-\!N\!-\!C_6H_5 .$$

Es wird mithin sowohl die Hydroxyl- wie die Oxalkylgruppe am Stickstoff durch das Alkyl der organischen Magnesiumverbindung ersetzt.

Die Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl auf Anilide und deren Chloride studierten C. Béis [1]), M. Busch und Fleischmann [2]). Béis benutzte die gewöhnlichen Anilide und erhielt bei Anwendung von 1 Mol. Anilid auf mehr als 2 Mol. Organomagnesiumverbindung nach der Zersetzung mittels Wasser in der Hauptsache Ketone neben Ammoniak.

Einen wesentlich anderen Verlauf nimmt die Reaktion, wenn man disubstituierte Anilide der Einwirkung des Grignard's Reagenz unterwirft. Dann wird der Sauerstoff der Gruppe: $C = O \cdot NRR^1$ gegen zwei Alkyle ausgetauscht. Der Verlauf des Prozesses geht nacheinander in zwei Phasen vor sich:

1) C. Béis, Compt. rend. 137, 575. CB. 1903 II. 1110.

2) M. Busch und Fleischmann, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2553.

I. $C_6H_5 \cdot C : O \cdot N \cdot C_2H_5 \cdot C_6H_5 + MgBrC_6H_5 \rightarrow$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C \begin{matrix} -OMgBr \\ -NC_2H_5 \cdot C_6H_5. \end{matrix}$$

II. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C \begin{matrix} -OMgBr \\ -N \cdot C_2H_5 \cdot C_6H_5 \end{matrix} + MgBrC_6H_5 \rightarrow$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C - NC_2H_5 \cdot C_6H_5 + Mg_2Br_2O.$$

Behandeln wir das Endprodukt der Einwirkung von 1 Mol. Phenylmagnesiumbromid auf 1 Mol. disubstituiertes Anilid mit Wasser, so kommen wir zum entsprechenden Keton und Anilin:

III. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C \begin{matrix} -O|\underline{MgBr + OH}|H \\ -NC_2H_5 \cdot C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CO + C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5.$$

Beide Forscher studierten nun das Verhalten von Imidchloriden gegen Organomagnesiumverbindungen, wobei Ketonanile entstehen:

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N \cdot C_6H_5}{\|}}{C}|\underline{Cl + MgBr}|C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N \cdot C_6H_5}{\|}}{C} \cdot C_6H_5$$

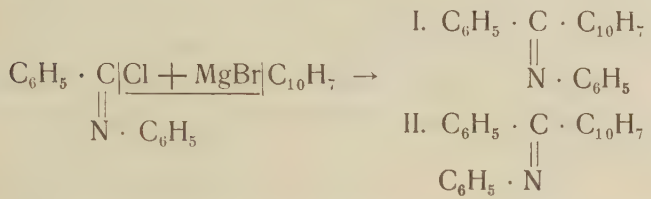
Der Isolierung der Anile stellten sich jedoch in den meisten Fällen experimentelle Schwierigkeiten entgegen.

Bei den Ketonanilen liegt nach der Werner-Hantzsch'schen Theorie infolge der Doppelbindung C = N die Möglichkeit vor, stereoisomere Formen zu erhalten. Da bis jetzt nur wenige Ketonanile auf diesen Wegen gewonnen waren, griffen Busch und Falco[1]) die Synthese auf, um nach den genannten Isomeren zu fahnden.

Bei der Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Naphthylmagnesiumbromid z. B. sind die Bedingungen

1) Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2557.

zur Bildung Stereoisomerer gegeben. Bei der näheren Untersuchung stellten M. Busch und Falco nun fest, dass tatsächlich zwei verschiedene Körper entstehen, denen folgende Formeln zukommen könnten:



Die Eigenschaften des von M. Busch und Falco dargestellten Phenyl-naphtyl-ketonaniles seien kurz rekapituliert:

1) die hochschmelzende Form, S.P. 101°, ist die labile, die zuerst entsteht, speziell beim Krystallisieren aus konz. Lösungen in Chloroform auf etwa dreifachen Zusatz von Alkohol. Dieser Körper lässt sich stabilisieren, indem man ihn bei + 180° einige Minuten schmilzt. Erst bei oftmaligem Umkrystallisieren erhält man den Körper 2). Die Krystalle sind monoklin, längliche sechsseitige Blätter.

2) das niedrig schmelzende Anil, S.P. 93°, wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol und zwar am besten aus verdünnter Lösung erhalten. Schneller erhält man ihn durch Impfen mit einem Kryställchen der niedrig schmelzenden Modifikation.

Die Umwandlung von 1) in 2) kann geschehen durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol, oder aus siedendem absol. Alkohol, in dem der Körper erst in der Wärme leicht löslich ist. Ferner

durch Impfen mit Form 2) und Beschleunigung der Abscheidung durch Reiben mit einem Glasstab.

Die Umwandlung von 2) in 1) geschieht auf gleichem Wege durch Impfen mit 1). Auch Erhitzen auf + 180° führt zum Ziel.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen.

Herrn Prof. Dr. Max Busch verdanke ich nun die Anregung, dieser Erscheinung nachzugehen und festzustellen:

„Handelt es sich hier um Stereoisomerie oder „liegt ein Fall von Dimorphie, sogen. physikali-„scher Isomerie, vor?“

Schon Busch und Falco neigten der Ansicht zu, dass es sich um einen Fall von Stereoisomerie nicht handelt, sondern um Dimorphie. Abgesehen von Krystallform und Schmelzpunkt stimmten die Körper in ihrem ganzen Verhalten sehr überein. Auch die Umwandlung durch Krystallisation oder Impfen ist als Bestätigung dafür anzusehen, dass Unterschiede im molekularen Bau nicht vorliegen, vielmehr die Frage zu gunsten von Dimorphie entschieden werden muss.

Auch vorliegende Untersuchungen haben keinen Anhaltspunkt ergeben, der auf eine Stereoisomerie hinweisen würde.

Läge Stereoisomerie vor, so müsste man unter allen Umständen bei weitgehender Variation der Radikale Verbindungen finden, die in ihrem Verhalten Anhaltspunkte für Unterschiede im inneren Bau bieten.

Versuche zur Aufklärung der Natur der beiden Phenyl-naphtyl-keton-anile.

Die von Busch und Falco bei der Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Naphtylmagnesiumbromid aufgefundenen beiden Verbindungen konnten im Verhältnis der Polymerie zueinander stehen. Deshalb war es zunächst nötig, eine Molekulargewichtsbestimmung auszuführen. Sie ergab, dass beide Körper monomolekular sind.

Dann versuchte ich Abkömmlinge beider Formen zu bekommen. Gangbar schien der Weg, die Anile in Derivate zu verwandeln, die weniger indifferent sich erwiesen, d. h. mehr zu chemischen Umsetzungen neigten. Solche haben wir in den Oximen, die bekanntlich intramolekulare Umlagerung — Beckmann'sche Umlagerung — erleiden, die z. B. bei den Ketoximen folgendermassen vor sich geht:

$$\begin{array}{ccccc} R \cdot C \cdot R' & & R \cdot C \cdot OH & & R \cdot C = O \\ \| & \rightarrow & \| & \rightarrow & | \\ N \cdot OH & & NR' & & NR'H, \end{array}$$

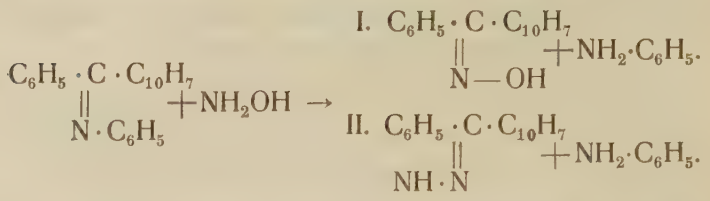
tautomere Form der Säureamide,

ein Verhalten, das uns gleichzeitig Aufschluss über die Konfiguration gebracht hat.

Es war nun hier die Möglichkeit gegeben, dass der Anilinrest gegen den des Hydroxylamin sich werde austauschen lassen. Erhielt ich auf diese Weise von den beiden Formen des Phenyl-naphtyl-keton-aniles zwei verschiedene Oxime, so war die Frage, ob Stereoisomerie vorliegt, zu bejahen, und gleichzeitig wäre die Konfiguration der Isomeren festzustellen gewesen.

Deshalb brachte ich salzsaures Hydroxylamin auf die beiden Formen zur Einwirkung.

Die Reaktion sollte dabei folgenden Verlauf nehmen:

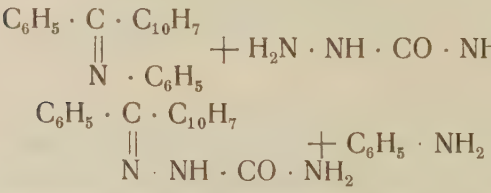


In der alkoholischen Lösung des Endproduktes konnte ich tatsächlich die Bildung von Anilin mittels der Chlorkalkreaktion nachweisen. Ich entfernte das Anilin durch Wasser und fand nun als zweites Reaktionsprodukt eine weisse krystalline Substanz vom Schmelzpunkt 76°, die sich als N frei und identisch mit α-Phenyl-naphtylketon erwies.

Also ist nur eine Hydrolyse des Aniles eingetreten unter Spaltung in Anilin und Keton.

Als gutes Mittel zur Charakterisierung von Ketonen hat sich auch das Semicarbazidchlorhydrat bewährt, weil seine hydrazonartigen Kondensationsprodukte, die sogen. „Semicarbazone“ gut krystallisieren.

Ich liess gemäss der Gleichung:



Semicarbazid auf den hochschmelzenden Körper einwirken. Auch hier liess sich sofort das gebildete Anilin nachweisen. Leider konnte ich auch hier nicht das Hydrazon fassen, wie überhaupt das Phenyl-naphtylketon-anil grosse Tendenz zeigt, zu verschmieren und in ein nicht krystallisierbares Öl überzugehen.

Als weiteren Versuch reihte ich die Wechselwirkung zwischen Phenyl-naphtyl-keton-anil und Phenylhydrazin an. War doch hier ebenfalls die Möglichkeit gegeben, ein Hydrazon zu erhalten. Es resultierte jedoch ein Öl, das allen Versuchen, es zum krystallisieren zu bringen, Widerstand leistete.

Da ich sah, dass ich auf diesem Wege dem Ziel nicht näher kam, wollte ich meine weiteren Untersuchungen mit Körpern anstellen, die dem Phenylnaphtylketonanil analog gebaut sind. Liessen sich bei diesen auch zwei Formen erhalten, so war immerhin die Wahrscheinlichkeit näher gerückt, dass das Auftreten verschiedener Formen durch eine Verschiedenheit im inneren Bau der Molekel bedingt ist.

Deshalb stellte ich einige dem Phenylnaphtylketonanil ähnlich konstituierte Körper her:

1) aus Benzoyl-p-Chloranilidimidchlorid und Magnesiumbromnaphtyl das Phenyl-naphtyl-keton-p-Chloranil.

$$C_6H_5 \cdot C\begin{array}{l}|\underline{Cl + MgBr}| \cdot C_{10}H_7 \\ \| \\ N \cdot C_6H_4 \cdot Cl\end{array}$$

2) aus Benzoyl-toluidimidchlorid und Magnesiumbromnaphtyl → Phenyl-naphtyl-ketontoluid:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{array}{l}|\underline{Cl + MgBr}| \cdot C_{10}H_7 \\ \| \\ N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3\end{array}$$

3) aus Benzoyl-naphtalidimidchlorid und Magnesiumbromnaphtyl → Phenyl-naphtyl-ketonnaphtalid:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{array}{l}|\underline{Cl + MgBr}| \cdot C_{10}H_7 \\ \| \\ N \cdot C_{10}H_7\end{array}$$

4) aus Benzanisididimidchlorid und Magnesiumbromnaphtyl → Anisyl-naphtyl-ketonanil.

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\underset{N \cdot C_6H_5}{\|}}{C}\underline{|Cl + MgBr|} \cdot C_{10}H_7.$$

5) aus Benzanisididimidchlorid und Benzylmagnesiumchlorid → Anisylbenzylketonanil:

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\underset{N \cdot C_6H_5}{\|}}{C}\underline{|Cl + MgBr|} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

Bei der Darstellung hatte ich insofern mit technischen Schwierigkeiten zu kämpfen, als, wie der französische Forscher Marquis [1]) schon feststellte, man bei diesen Körpern einer grossen Neigung begegnet, sich in öliger Form abzuscheiden. Dann habe ich die Erfahrung gemacht, dass bei Anwendung grösserer Mengen der beiden Komponenten die Ausbeute sich verschlechtert, ja unter Umständen eine gänzliche Verschmierung eintreten kann. Ohnehin sind die Ausbeuten meist sehr gering.

Ferner will ich nicht vergessen, ausdrücklich zu betonen, dass die zur Verwendung gelangenden Imidchloride tadellos rein in Reaktion gebracht werden müssen. Je besser das Imidchlorid, um so grösser die Krystallisationsfähigkeit und die Ausbeute. Zweckmässig stellt man sie kurz vor Gebrauch dar und bewahrt sie im evakuierten Exsikkator.

Merkwürdig erscheint das Verhalten von p-Bromtoluol, wenn es mit Imidchloriden in absolut ätherischer Lösung in Reaktion gebracht wird. Selbst bei allergrösster Vorsicht konnte ich stets nur Öle isolieren, während bei Anwendung von Bromnaphtalin bei genügender Vorsicht fast immer sich krystallinische Produkte gewinnen

---

1) Marquis, Compt. rend. 172, 711—713. C. B. 1906 I 1431.

liessen. So kann ich über die mit p-Bromtoluol unternommenen Versuche kein definitives Urteil abgeben.

Aus folgenden Ansätzen:

1) Benzanilidimidchlorid und Magnesiumbromtoluol,
2) Benz - p - Chloranilidimidchlorid und Magnesiumbromtoluol,
3) Benzoyl - naphtalidimidchlorid und Magnesiumbromtoluol

konnte ich die Reaktionsprodukte nur in öliger Form erhalten, deren weitere Untersuchung unterblieb, da sie für meine Zwecke unbrauchbar waren.

Schliesslich wurden noch Magnesiumbromkampfer zur Untersuchung herangezogen. Malgreen[1]) hat die Bildung eines solchen in ätherischer Lösung nachgewiesen. Auch bei meinen Versuchen löste sich nur ein Teil des Bromkampfer und ging mit dem Magnesium eine neue Verbindung ein, etwa 50 %, wie Malgreen sagt. Ich nahm nun an, dass ich bei der Einwirkung von Magnesiumbromkampfer auf Imidchloride zu Ketonanilen kommen würde, die wegen der Verschiedenheit der Radikale am ehesten die Erscheinung der Stereoisomerie zeigen müssten.

Allein hier scheint die Reaktion ganz anders zu verlaufen. Die Ausbeuten sind gering, kaum dass man Material zur analytischen Untersuchung erhalten kann.

Die Reaktion scheint zudem nach verschiedener Richtung verlaufen zu können, denn ich erhielt bei zwei Versuchen zwei verschiedene Körper, weshalb ich zunächst von einer weiteren Untersuchung Abstand nahm.

---

1) Malgreen, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3910; 36, 2608.

Nachdem die anderen Versuche nicht direkt positive Beweise erbracht hatten, standen mir zur Entscheidung der Frage:

„Handelt es sich beim Phenyl-naphtyl-keton-anil
„um Dimorphie oder liegt Stereoisomerie vor?"

nur die obengenannten Körper zur Verfügung. Lagen bei diesen die Verhältnisse ähnlich wie beim Phenyl-naphtyl-keton-anil, so musste durch längeres Behandeln derselben in Lösung eine neue Krystallform anfallen. Aus diesem Grunde unternahm ich eine Reihe von Krystallisationsversuchen. Als geeignetes Lösungsmittel fand ich Chloroform oder Aether mit Zusatz von Alkohol.

Im allgemeinen beginnt die Krystallisation aus dieser Lösung auf Zugabe der 2—3fachen Menge Alkohol bald und ist in der Regel nach 4—5 St. beendet.

Der Versuch wurde sehr oft und mit jedem Körper angestellt, sodass, falls eine Analogie mit Phenyl-naphtylketonanil tatsächlich vorhanden wäre, unter allen Umständen die Isomeren zum Vorschein hätten kommen müssen. Es wurden jedoch in keinem Falle neue Krystallformen oder Änderungen des Schmelzpunktes beobachtet. Auch war das Resultat kein anderes, als die Konzentration der Lösungen in weiten Grenzen variiert wurde.

Als nächste Untersuchung schliesse ich die Umwandlungsversuche durch Schmelzen bei höherer Temperatur an. Sie alle wurden bei 180° ausgeführt und auch die Dauer der Einwirkung gleich innegehalten.

Hierbei wurde eine interessante Beobachtung gemacht. Wenn ich die Schmelze schnell zum Erstarren brachte, sofort pulverisierte und den Schmelzpunkt bestimmte, so lag der Schmelzunkt etwa 60—70° unter

dem normalen des angewandten Körpers. Liess ich die Schmelze stehen, so stieg der Schmelzpunkt langsam wieder, bis er bei der zuerst festgestellten Höhe schliesslich konstant blieb. Dieser Prozess des Steigens der Schmelz-Temperatur war, je nach der angewandten Substanz, oft schon nach 2 St. beendet, oft dauerte er erheblich länger. Nahm ich jedoch die Schmelze sofort in Chloroform auf und liess auskrystallisieren, so resultierte stets ein Produkt, das den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials zeigte. — Diese Beobachtung machte ich auch am Phenyl-naphtylketonanil, dessen Schmelze im Verlauf zweier Stunden bis zu dem höheren, + 101°, stieg.

Als Resultat meiner Untersuchungen lässt sich demnach nur anführen:

I. Ich konnte keine Tatsachen dafür finden, dass die beiden Krystallformen des Phenyl-naphtyl-ketonaniles stereoisomeren Formen entsprechen.

II. Trotz vieler Versuche liess sich bei den von mir dargestellten neuen Anilen in keinem Falle das Auftreten von zwei verschiedenen Formen feststellen.

Möglicherweise liegen beim Phenyl-naphtyl-ketonanil ähnliche Verhältnisse wie beim Benzophenon vor, das bekanntlich ebenfalls in zwei verschiedenen Formen isoliert werden kann.

Als ich auf Benzyl-Magnesiumchlorid Anisididimidchlorid einwirken liess, erhielt ich Methoxydesoxybenzoinanil:

$$CH_3O \cdot C_6H_4C\underset{\|}{\underset{NC_6H_5}{Cl}} + MgBr|CH_2 \cdot C_6H_5$$

Dieser Körper zersetzt sich aber sehr bald an der Luft und bildet nebeneinander zwei neue Verbindungen, deren erster in weissen Blättern, deren zweiter in gelben, derben Krystallen erhalten wurde. Der Prozess verläuft wahrscheinlich so:

$$\text{I. } CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C\underset{\|}{\underset{N \cdot C_6H_5}{\cdot}} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \rightarrow$$

$$\text{II. } CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C\underset{\|}{\underset{N \cdot C_6H_5}{\cdot}} \cdot CHOH \cdot C_6H_5 \rightarrow$$

$$\text{III. } CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C\underset{\|}{\underset{N \cdot C_6H_5}{\cdot}} \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

Der Vorgang lässt sich wohl so erklären, dass durch den Sauerstoff der Luft eine partielle Oxydation stattfindet. Eine Trennung der Körper II und III geling nur sehr schwer und unvollkommen.

M. Busch und Falco[1]) konstatieren bei der Untersuchung des Desoxybenzoinanils einen analogent Fall; sie geben folgende Erklärung:

$$C_6H_5 \cdot C\underset{\|}{\underset{N \cdot C_6H_5}{\cdot}} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + O \rightarrow C_6H_5 \cdot C\underset{\|}{\underset{N \cdot C_6H_5}{\cdot}} \cdot CO \cdot C_6H_5;$$

ausserdem verläuft der Prozess nach der Gleichung:

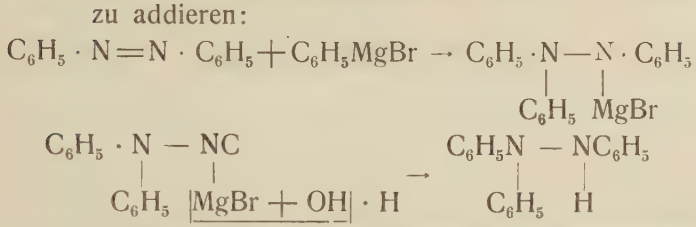
$$C_6H_5 \cdot C\underset{\|}{\underset{N \cdot C_6H_5}{\cdot}} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + H_2O \rightarrow \underset{NH \cdot C_6H_5}{C_6H_5 \cdot CO} + CH_3C_6H_5.$$

1) M. Busch und Falco, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2557.

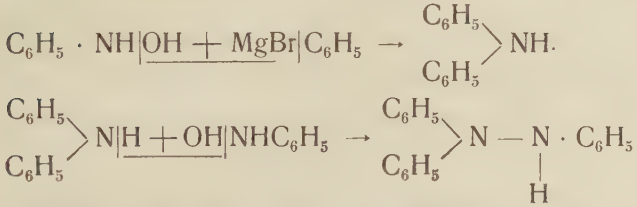
Versuche zur Darstellung von Triarylhydrazinen.

Das Verhalten von Hydroxylaminen gegen organische Magnesiumverbindungen haben Busch und Hobein[1]) studiert und dabei das bisher unbekannte Triphenylhydrazin entdeckt. Der Mechanismus dieser Reaktion ist bisher dunkel geblieben. Die beiden zitierten Forscher geben folgende Möglichkeiten:

1) Es kann Azobenzol entstehen, das in statu nascendi vielleicht befähigt ist, ein weiteres Molekül zu addieren:



2) In zweiter Linie konnte Diphenylamin entstanden sein, das sich mit einem Molekül Hydroxylamin zu Triphenylhydrazin kondensiert:



Eine andere Möglichkeit gibt Bamberger[2]) an. Er hält es für wahrscheinlich, dass aus dem Phenylhydroxylamin intermediär „2 Molreste $C_6H_5 \cdot N$“ entstehen, die dann ein Molekül Phenylmagnesiumbromid unter Addition aufnehmen.

1) Busch und Hobein, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2100.
2) Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1656.

Ich hoffte Aufklärung bringen zu können, wenn ich Komponenten mit anderen Alkylen einführte. Denn die Frage war noch offen, woher die im resultierenden Hydrazin sich findenden Alkyle stammen, z. B. bei einer Wechselwirkung zwischen Tolylhydroxylamin und Phenylmagnesiumbromid konnten entstehen:

I. $\begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \end{matrix} > N - N \begin{matrix} - C_6H_5 \\ - H \end{matrix}$

Ditolyl-phenylhydrazin

II. $CH_3 \cdot C_6H_4 - \begin{matrix} - \\ H - \end{matrix} N - N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$

Diphenyl-tolylhydrazin

III. $\begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \end{matrix} > N - N < \begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H \end{matrix}$

Tritolylhydrazin.

War die Auffassung von Bamberger die richtige, so musste ich in den neuen Körpern zwei Alkyle vom Tolylhydroxylamin, das dritte vom Grignard Reagenz finden.

Meine Versuche stellte ich mit den drei Tolylhydroxylaminen an und teile ich diese Reihe so ein:

1) Einwirkung von Magnesiumbrombenzol auf: o-, m- und p-Tolylhydroxylamin.

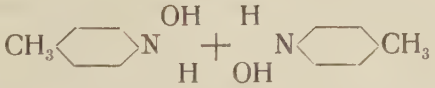
2) Einwirkung von Magnesiumbromnaphtalin auf: o- und p-Tolylhydroxylamin.

Wenn bei der Bildung des Triphenylhydrazin die Umsetzung zwischen Phenylhydroxylamin und Magnesiumbrombenzol normal verlief, also das Alkyl des Grignard Reagenz sich beliebig durch ein anderes ersetzen liess, so musste ich auf neue Trialkylhydrazine stossen. Es lag kein Grund vor, anzunehmen, dass gerade nur

das einfachste Aryl befähigt sein sollte, zur Bildung eines trisubstituierten Hydrazines Veranlassung zu geben.

Bei meinen Untersuchungen erhielt ich bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit o- und m-Tolylhydroxylaminen stets Öle, deren Krystallisation trotz grosser Mühen nicht gelang. Dabei war es gleichgültig, ob ich die Reaktionsmasse mit ammoniakhaltigem Chlorammon oder mit Salzsäure ausschüttelte. Zu dieser Variation war ich nämlich bei Kontrollversuchen über das Triphenylhydrazin gekommen, wo ich die Ausbeute heben zu können glaubte. Denn nach den Untersuchungen von Busch und Hobein[1]), und denen Wielands[2]) über sein Tetraphenylhydrazin musste Wasserstoffion möglichst ausgeschaltet werden, da die Körper sehr empfindlich gegen solches sind. Es gelang mir zwar nicht, die Ausbeute zu heben, aber der Körper krystallisiert schneller aus und scheint leichter rein erhalten zu werden.

Beim p-Tolylhydroxylamin war ich insofern auf Überraschungen gespannt, als bei Substitution in p-Stellung schon von Hobein einmal festgestellt war, dass keine Spur Hydrazin, sondern ein Azokörper entsteht. In der Tat resultiert auch hier p-Azotoluol. Es hat also das Magnesiumbrombenzol scheinbar nur die Rolle eines Wasser entziehenden Mittels gespielt, gemäss der Gleichung:



1) Busch und Hobein, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2101.

2) Wieland und Gomberjan, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1499.

Auch bei der Einwirkung von Grignard's Reagenz auf Phenylhydroxylamin konnten Busch und Hobein kleine Mengen Azobenzol isolieren. Vielleicht darf man daraus folgern, dass die entsprechende Azoverbindung immer entsteht.

Bei Einwirkung von m-Bromphenylhydroxylamin erhielt ich das Dimeta-Dibromazobenzol; mithin tritt auch bei Besetzung der m-Stellung durch Halogen eine Verknüpfung der beiden Hydroxylaminreste ein.

Merkwürdigerweise verläuft die Reaktion ganz anders, wenn man Phenylhydroxylamin auf Tolylmagnesiumbromid einwirken lässt. Denn hier fand ich pp-Ditolyl als einziges, in reiner Form fassbares Endprodukt. Eine Erklärung hierfür vermag ich nach den bisherigen Untersuchungen nicht zu geben.

Ein Versuch, das p-Aethoxy-phenylhydroxylamin [1]) darzustellen, scheiterte wiederholt. Das noch nicht bekannte o-Chlorphenylhydroxylamin und das ebenfalls noch nicht hergestellte o-Methoxy-phenylhydroxylamin sollte in den Kreis meiner Untersuchungen mit einbezogen, konnten jedoch nicht erhalten werden.

Ich probierte nun, statt die Hydroxylamine zu variieren, durch anderes Magnesiumhalogenaryl dem Ziele näher zu kommen. Nach dieser Richtung hin liegen schon einige Vorversuche von Hobein vor, der festgestellt hat, dass bei Anwendung von Magnesiumbromnaphtalin nur Naphtalin neben einem unbekannten und nicht isolierbarem Öl oder Harz zurückerhalten wird. Diesen Befund kann ich vollauf bestätigen; ferner bekam ich auch, sowohl aus o- wie p-Tolylhydroxylamin und Naphtylmagnesiumbromid grosse Mengen Naph-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 45.

talin neben roten bis rotbraunen öligen Produkten, aus denen einheitliche krystalline Körper nicht zu isolieren waren.

Es scheint hiernach also, als ob die Bildung eines Trialkylhydrazines nur bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenylhydroxylamin sich vollzieht, also auf das Triphenylhydrazin beschränkt sei.

II.

Praktischer Teil.

Versuche mit Phenyl-naphtyl-ketonanil.

1. Molekulargewichtsbestimmung.
2. Die Schmelzversuche.
3. Versuche zur Konfigurationsbestimmung.

1. Molekulargewichtsbestimmung.

Da es wünschenswert schien, festzustellen, ob die beiden Formen des Phenyl-naphtyl-ketonaniles etwa auf Polymerie zurückzuführen seien, wurde nach der Beckmann'schen Methode eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt.

a) Körper mit Schmelzpunkt + 101°,
angewandte Substanz 0,2180 g,
angewandtes Benzol 27,20 g,
gefundene Gefrierpunkterniedrigung 0,138°,
$C_{23}H_{17}N$ Molekulargew. ber. 307, gef. 304.

b) Körper mit dem Schmelzpunkt + 93°,
angewandte Substanz 0,2232 g,
angewandtes Benzol 26,35 g,
gefundene Gefrierpunktserniedrigung 0,139°,
$C_{23}H_{17}N$ Molekulargew. ber. 307, gef. 290,4.

2. Die Schmelzversuche.

Bei den Versuchen, die beiden Modifikationen des Phenyl - naphtyl - ketonaniles ineinander umzuwandeln, stellte ich folgende interessante Tatsachen fest:

a) Körper mit dem Schmelzpunkt + 101°.
Der Körper wurde im Ölbade bei etwa + 180° geschmolzen und 5 Min. dieser Einwirkung unterworfen. Die entstandene Schmelze wurde möglichst schnell herausgekratzt und nach dem Zerkleinern ihr Schmelzpunkt genommen; er liegt unscharf bei 39—40°. Beim Stehen der Schmelze an der Luft steigt ihr Schmelzpunkt und erreicht die frühere Höhe + 101° wieder. — Krystallisiert man die Schmelze aber aus Chloroform mit Zusatz von Alkohol um, so resultiert sofort der Schmelzpunkt + 101°.

b) Körper mit dem Schmelzpunkt + 93°.
Diese Modifikation wurde ebenfalls 5 Min. der Temperatur + 180° im Ölbad ausgesetzt. Die zusammengeschmolzene Masse wird schnell mechanisch zerkleinert. Eine schnell ausgeführte Bestimmung des Schmelzpunktes ergab etwa + 40° unscharf. Der Schmelzpunkt geht beim Stehen langsam in die Höhe, bis er bei + 101° konstant bleibt. Aus der Lösung in Chloroform fällt die Modifikation mit dem Schmelzpunkt + 101° aus.

3. Versuche zur Darstellung von Derivaten.

a. Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat.
b. Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat.
c. Einwirkung von Phenylhydrazin.

a. Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin.
Auf die Form + 101 liess ich salzsaures Hydroxylamin einwirken und zwar 1 Mol. auf 1 Molekül, 0,5 g Ketonanil auf 0,11 g Hydroxylamin. Die alkoholische Lösung wurde 1 Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt und der Alkohol dann abdestilliert. Beim Erkalten schieden sich feine Krystalle ab. Eine Probe mit Alkohol in Lösung gebracht, zeigt auf Zusatz von Chlorkalklösung und Natronlauge deutliche Anilinreaktion. Zur Entfernung des Anilin wurde zweimal mit Wasser gewaschen, wobei sich ein gelbes Öl abschied. Dieses löste ich in wenig Alkohol, versetzte mit einigen Tropfen Wasser, bis eben eine bleibende Trübung blieb und brachte diese durch tropfenweisen Zusatz von Aether in Lösung. Nach mehrmaliger Wiederholung war der auskrystallisierte Körper rein. Es sind rein weisse Blättchen, mit dem Schmelzpunkt + 76°. Der Körper enthält keinen Stickstoff mehr. Er erwies sich als α-Phenyl-naphtyl-keton, und ist, abgesehen vom Schmelzpunkt, vom β-Phenylnaphtylketon dadurch unterschieden, dass er weiss, die β-Form aber gelblich ist. Die Ausbeute ist minimal.

b. Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat.
Es wurde ebenfalls 1 Mol. Anil — 1 g — auf 1 Mol. Semicarbazid — 0,37 g — in Reaktion gebracht. Die alkoholische Lösung wurde $1^1/_2$ St. am Rückflusskühler gekocht, dann der Alkohol verjagt und mit Wasser versetzt. Hierbei tritt milchige Trübung ein. Es wird sofort Anwesenheit von Anilin nachgewiesen. Nach dem Waschen mit Wasser löste ich den Rest in Alkohol

und versuchte durch Zusatz von Wasser und Aether den Körper zu krystallisieren. Ich erhielt jedoch stets ein Öl.

c. Einwirkung von Phenylhydrazin.
Hier wurde nicht mit molekularen Mengen gearbeitet, sondern 1 g Phenylnaphtylketonanil mit 1 g Phenylhydrazin in Reaktion gebracht. Die alkoholische Lösung wird 1 St. am Rückflusskühler gekocht und konzentriert. Eine mit Wasser versetzte Probe zeigt keine Anilinreaktion. Die Krystallisationsversuche, aus Alkohol mit Zugabe von Wasser bis zur Trübung und Lösen derselben in Aether, ergaben stets ein Öl.

Darstellung des Phenyl-naphtyl-keton-p-Chloranil.

Es wurden 1 Mol. Benzoyl-p-Chloranilidimidchlorid auf $1^1/_2$ Mol. Magnesiumbromnaphtyl-α verwendet, und zwar 6 g Naphtylmagnesiumbromid auf 4,3 g Imidchlorid. Nachdem sich in der ätherischen Lösung das α-Bromnaphtalin mit dem Magnesium zum Komplex umgebildet hatte, gab ich langsam unter Umschütteln die ätherische Lösung des Imidchlorides zu. Ausser einer schwachen Rosafärbung war keine Reaktion zu bemerken; deshalb wurde die Reaktionsflüssigkeit 5 weitere Stunden am Rückflusskühler erhitzt, wobei die Färbung intensiver wird. Nach dem Erkalten über Nacht wird mehrmals mit ammoniakhaltiger Chlorammonlösung ausgeschüttelt, der Aether mit Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und konzentriert. Hierbei scheiden sich Krystalle aus, deutlicher Naphtalingeruch. Mit mässig erwärmtem Alkohol gewaschen und den Rest in Alkohol gelöst. Zuerst krystallisiert unverändertes p-Chlorbenzanilid aus, später

ein gelber Körper. Dieser wurde aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe, glasige, durchsichtige Krystalle, die bei + 129° weich werden und bei 130° schmelzen. Ausbeute gut.

Die Analyse ergab folgende Werte:

1) Kohlenwasserstoff-Bestimmung:
angewandte Substanz 0,1367 g gab CO_2 = 0,4066 g;
H_2O = 0,0581 g
$C_{23}H_{16}NCl$ berechnet C = 80,82 % gef. 81,12 %
„ H = 4,68 % „ 4,75 %

2) Chlorbestimmung:
angewandte Substanz 0,1983 gab AgCl = 0,0826 g
$C_{23}H_{16}NCl$ berechnet Cl = 10,39 %, gef. 10,30 %.

Darstellung des Phenyl-naphytl-ketontolil.

Auf $1^1/_2$ Mol. Naphtylmagnesiumbromid werden 1 Mol. Benztoluididimidchlorid verwendet; die benutzten Gewichtsverhältnisse sind: 1,8 g Magnesium, 15 g α-Bromnaphtalin, 11 g Benztoluididimidchlorid und Aether. Nach 6 St. Erwärmens war das Magnesiumbromnaphtyl gebildet. Nun wird in die ätherische Lösung sehr langsam die ätherische Lösung des Imidchlorides zugegeben, wobei eine sehr lebhafte Reaktion eintritt. Die Flüssigkeit kocht auf und färbt sich rot. $^1/_2$ St. weiter gekocht unter Rückflusskühlung. Dann zweimal mit Ammoniak und Chlorammon kräftig durchgeschüttelt, der abgezogene Aether getrocknet und konzentriert. Das resultierende Produkt wird mit kaltem Alkohol gewaschen und die dann bleibenden Krystalle in heissem Alkohol gelöst; zur Reinigung werden sie nochmals aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert.

Hellgelbe Krystalle, die bei + 124° weich werden und bei 125—126° schmelzen.

Folgende Werte erhielt ich bei der Analyse.

1) Kohlenwasserstoff-Bestimmung:

a) angewandte Substanz 0,2387 g gaben CO_2=0,7821 g;
H_2O = 0,1277 g

$C_{24}H_{19}N$ berechnet C = 89,72 %, gef. = 89,36 %
„ H = 5,91 %, „ 5,98 %

b) angewandte Substanz 0,2120 gaben CO_2 = 0,6972 g;
H_2O = 0,1126 g

$C_{24}H_{19}N$ berechnet C = 89,72 % H = 5,91 %
gefunden C = 89,69 % H = 5,94 %

2) Stickstoffbestimmung:

angewandte Substanz 0,1956 g gaben 8,2 ccm N,
17°, 722 mm.

$C_{24}H_{19}N$ berechnet N = 4,36 %, gef. 4,59 %.

Darstellung des Phenyl-naphtyl-ketonnaphtil.

Es wurde 1 Mol. Benzoyl-β-naphtalidimidchlorid auf $1^1/_2$ Mol. Magnesiumbromnaphtalin angewandt; 0,9 g Magnesium, 7 g α-Bromnaphtalin, ferner später 9 g Benzoyl-β-naphtalidimidchlorid. Nach dem Lösen des Magnesium in der ätherischen α-Bromnaphtalinlösung gab ich unter Abkühlen von aussen und Umschütteln das Imidchlorid hinzu, wobei sich ein brauner Niederschlag bildet. Hierbei sowie bei weiterem Erhitzen schied sich an den Wänden eine dunkle Schmiere ab, die Reaktionsflüssigkeit selbst färbte sich dunkler und wurde klar. Nach dem Durchschütteln mit Ammoniak und Chlorammonlösung wird der Aether getrocknet und konzentriert. Aus dem dicken braunen Öl schieden sich bald Krystalle ab, die, zuerst weiss, später gelb wurden und sich als nicht einheitlich erwiesen. Die ganze Masse wurde mit kaltem Aether gewaschen und abgesaugt; die auf dem Filter bleibenden Krystalle er-

wiesen sich als Benzoyl-β-naphtalid. Aus dem Filtrat schieden sich kleine Nadeln ab, die aus Chloroform mit Zugabe des dreifachen Volumen Alkohol schnell umkrystallisiert wurden:

Kleine gelbe Nadeln, Schmelzpunkt + 135°.

Analysenwerte:

1) Kohlenwasserstoff-Bestimmung:
angewandte Substanz 0,2346 g gaben CO_2 = 0,7759;
H_2O = 0,1134 g
$C_{27}H_{19}N$ berechnet C = 90,25 %, gefunden 90,21 %
„ H = 5,32 %, „ 5,41 %

2) Stickstoff-Bestimmung:
angewandte Substanz: 0,1476 g gaben 5,2 ccm N, 17°, 743 mm
$C_{27}H_{19}N$ berechnet N = 3,92 %, gef. 4,05 %.

Darstellung des Anisyl-naphtyl-ketonanils.

1) Darstellung des Anisanilid. Da ich in der Literatur keine Angaben für eine gute und billige Darstellung dieses Ausgangsproduktes finden konnte, führe ich die Methode an, nach der ich arbeitete. 100 g Anissäure und 100 g Anilin, was etwa $1^1/_2$ Mol. Anilin auf 1 Mol. Anissäure entspricht, werden im Ölbad langsam auf + 180°, später allmählich auf + 220° erwärmt. Bei dieser Temperatur werden sie etwa 5 St. unter zeitweisem Umschütteln gehalten. Dann wird die Schmelze ausgeschüttet und zerkleinert. Zuerst mit kalter verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser, nun mit Natriumcarbonat und wieder mit Wasser gut gewaschen. Das Umkrystallisieren geschieht am besten aus Eisessig und ist 2—3maliges Umkrystallisieren nötig. Der Schmelzpunkt liegt bei + 170°. Ausbeute: 80 g.

2) Darstellung des Anisanilidimidchlorid. 10 g Anisanilid werden mit 9 g Phosphorpentachlorid im Fraktionierkolben unter möglichstem Abschluss von Luft und Feuchtigkeit erwärmt, bis das Gemenge lebhaft reagiert. Salzsäure und Phosphoroxychlorid werden unter starkem Vacuum bei + 100° abdestilliert. Der Rückstand wird sofort mit getrocknetem Ligroin extrahiert. Im Exsikkator erstarrt die Lösung nach einiger Zeit fast momentan. Man trocknet auf Ton und krystallisiert eventuell nochmals um. Ist möglichst bald zu verarbeiten! Schmelzpunkt + 70°. Ausbeute 8—9 g.

Zur Darstellung des Anis-naphtyl-ketonaniles verfährt man folgendermassen:

10 g Naphtylmagnesiumbromid (= $1^1/_2$ Mol.) werden in ätherischer Lösung mit 5 g Anisanilidimidchlorid langsam versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkler, bleibt jedoch klar; es wurde $^1/_4$ St. am Rückflusskühler erwärmt und die Reaktionsmasse dann in verdünnten Ammoniak und Chloranmonlösung gegossen. Damit zweimal kräftig ausgeschüttelt. Der Aether wird nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat stark eingeengt. Beim Erkalten scheiden sich fast weisse Krystalle ab, die mit Alkohol gewaschen und zweimal aus Chloroform durch Zusatz von Alkohol umkrystallisiert.

Kleine, schwach gelblich-weisse Nadeln, die bei + 136,5° schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

angewandte Substanz 0,1353 g gaben 5,05 ccm N 20°, 738 mm.

$C_{24}H_{19}ON$ berechnet N = 4,15 %, gef. = 4,22 %.

Untersuchungen an den vier Ketoanilen.

I. Versuche zur Darstellung von Isomeren durch wiederholtes Krystallisieren.
   a) aus konzentrierten Lösungen,
   b) aus verdünnten Lösungen.

II. Versuche zur Darstellung von Isomeren durch Schmelzen bei hoher Temperatur.

I. Versuche zur Darstellung von Isomeren durch wiederholtes Krystallisieren.

a) Zu den konzentrierten Lösungen der Anile in heissem Chloroform wurde etwa das dreifache Volumen Alkohol zugesetzt. Die Krystallisationsscheidung beginnt bald und ist in der Regel in 4—5 St. beendet.

Dieser Versuch wurde mit jedem Körper oft angestellt. Es blieb jedoch stets der Schmelzpunkt konstant; auch wurde keine Änderung in der Krystallform beobachtet; alles im Gegensatz zum Phenyl-naphtyl-keton-anil.

b) Zu den verdünnten Lösungen der Anile gab ich nur etwa das gleiche Volumen Alkohol. Die Krystallisation vollzog sich bedeutend langsamer. Jedoch änderte sich weder Krystallform noch Schmelzpunkt.

II. Versuche zur Darstellung von Isomeren durch Schmelzen bei hoher Temperatur.

Alle Versuche wurden bei + 180° ausgeführt, die Dauer der Einwirkung betrug 5 Min.

Wurde die Schmelze sofort nach dem Erstarren herausgekratzt und dann der Schmelzpunkt bestimmt, so lag dieser um etwa 60—70° niedriger als der vorher bestimmte; er stieg jedoch, wenn ich die Schmelze einige Zeit der Luft aussetzte, bis er bei seinem richtigen Schmelzpunkt stehen blieb. Die Zeiten, die die verschiedenen Körper brauchten, um ihren alten Schmelzpunkt wieder zu erreichen, waren verschieden und bewegten sich von 2 St. an aufwärts.

Löste ich die Schmelze in Chloroform und drückte durch Alkohol das Chloroform fort, so resultierte sofort wieder der zuerst bestimmte hohe Schmelzpunkt.

Ebenso verhielt sich ein der Einwirkung der Luft überlassenes Produkt.

Diese Beobachtung wurde auch am Phenyl-naphtylketonanil gemacht, wo unter diesen Bedingungen zuletzt immer der Schmelzpunkt + 101° gefunden wurde.

Einwirkung von Magnesiumbromtoluol.

1) auf Benzanilidimidchlorid,
2) auf Benzoyl-p-Chloranilidimidchlorid,
3) auf Benzoyl-naphtalidimidchlorid.

I. Einwirkung von Magnesiumbromtoluol auf Benzanilidimidchlorid.

Auf $1^1/_2$ Mol. Magnesiumbromtoluol (13,6 g) werden 1 Mol. Benzanilidimidchlorid (10 g) gebraucht. Die äthe-

rische Imidchloridlösung wird langsam zugegeben. Nach dem Ausschütteln mit Ammoniak und Chlorammon und dem Verdampfen des Aether resultiert ein Öl von dunkelroter Farbe, das im Verlauf einiger Monate einige Krystalle abschied. Diese wurden abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und umkrystallisiert; ihr Schmelzpunkt lag bei 159° und stimmt auf Benzanilid. Die Mutterlaugen wurden konzentriert und dann Wasserdampf durch sie geblasen, worauf das Öl sich glasig abschied. Wiederholte Versuche, das Öl aus Chloroform-Alkohol oder anderen Lösungsmitteln zum krystallisieren zu veranlassen, scheiterten; es wurde immer mit derselben Konsistenz zurückerhalten.

Der Versuch wurde wiederholt, aber mit 2 Mol. Magnesiumbromtoluol auf 1 Mol. Benzanilidimidchlorid (16,25 g Magnesiumbromtoluol auf 9 g Benzanilidimidchlorid). Analog behandelt wie oben, erhielt ich auch hier ein Öl, das nicht zu krystallisieren war. Es wurden nun zwei Versuche gemacht, Salze darzustellen. Zu dem Zweck wurde das Öl in Aether gelöst und geteilt:

a) Der eine Teil wurde mit ätherischer Oxalsäure behandelt; dabei schied sich das Öl etwas fester ab; es wurde gesammelt und in Chloroform gelöst. Auf Zusatz von Alkohol fällt es wieder aus. Mit Ammoniak behandelt, um die Base wiederzugewinnen, konnte ebenfalls nur ein öliges Produkt erhalten werden.

b) Der andere Teil wurde mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. Bei längerem Stehen schieden sich gelbbraune Krystalle aus, die Stickstoff enthielten. In Alkohol gelöst, gab ich einige Tropfen Natronlauge zu und bemerkte die Bildung

des gelben Natriumpikrates, das sich in Flocken abschied. Fügte ich nun viel Wasser zu, so bildeten sich weisse Flocken, die abfiltriert und aus Alkohol mit Wasserzusatz umkrystallisiert wurden. Weisse, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkte $+ 145^0$, die ich als Diphenyl-benzenylamidin ansprach. Zur Identifizierung stellte ich das Chlorhydrat der Base dar, das bei $+ 293^0$ schmilzt.

2) Einwirkung von Magnesiumbromtoluol auf Benzoyl-p-Chloranilidimidchlorid.

Die angewandten Mengen waren: 1 g Magnesiumband, 7 g p-Bromtoluol, später 6 g Imidchlorid. Nach Zugabe der ätherischen Lösung des Benzoyl-p-Chloranilidimidchlorid wurde noch 10 Min. erwärmt, wobei die Lösung sich dunkler färbt. Mit ammoniakalischer Chlorammonlösung geschüttelt, den Aether getrocknet und konzentriert. Es resultiert ein nicht krystallisierbares Öl.

Der Versuch wurde wiederholt, jedoch nach Zugabe des Imidchlorides 45 Min. erwärmt. Die Dauer der Erwärmung hat jedoch keinen Einfluss, auch hier erhielt ich ein dunkles, öliges, nicht krystallisierbares Produkt.

3) Einwirkung des Magnesiumbromtoluol auf Benzoyl-naphtalidimidchlorid.

$1^1/_2$ Mol. Magnesiumbromtoluol (4,6 g) wurden mit 1 Mol. Benzoyl-naphtalidimidchlorid (4 g) in ätherischer Lösung in Reaktion gebracht durch langsames Eintragen des letzteren. Bei der weiteren Behandlung konnte nur ein Öl isoliert werden, das sich nicht krystallisieren liess.

Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Magnesiumbromkampfer.

Auf 1 Mol. Benzanilidimidchlorid 8 g wurden $1^1/_2$ Mol. Magnesiumbromkampfer 14,3 g angewandt; es konnte die Literaturangabe bestätigt werden, nach der das Magnesium sich nur dann und selbst dann zur Hälfte löst, wenn es in die angewärmte ätherische Lösung des Bromkampfer eingetragen wird. Es wurde dann die ätherische Lösung des Imidchlorid langsam zugegeben und kurze Zeit erwärmt. Die Lösung färbt sich grünlich und verschmiert die Kolbenwandungen. Nach dem Ausschütteln mit Ammoniak und Chlorammon wird getrocknet und der Aether abdestilliert. Beim Erkalten reichliche Krystallabscheidung in dickem, hellem Öl. Die Krystalle wurden auf Ton getrocknet. Eine Krystallisation aus Chloroform und Alkohol führt nicht zum Ziele. Deshalb wird der Körper mit kaltem Alkohol gewaschen, der Rest in absolutem Alkohol heiss gelöst, Wasser bis zur bleibenden milchigen Trübung zugesetzt und diese mit Aether zum Verschwinden gebracht. Es krystallisierte ein rein weisser Körper aus, der Stickstoff enthielt. Selbst nach häufigem Umkrystallisieren wird kein fester Schmelzpunkt gefunden; die Krystalle sickern zusammen bei + 108°, schmelzen deutlich bei + 118°. Ausbeute: 0,2 g.

Stickstoff-Bestimmung:

angewandte Substanz: 0,2070 g gaben 24,8 ccm N bei 17°, 740 mm.

$C_{23}H_{25}ON$ berechnet N 4,22 %, gef. 13,74 %.

Der Versuch wurde mit den angegebenen Mengenverhältnissen wiederholt, jedoch statt Magnesiumband an-

geätztes Magnesiumpulver verwendet. Nach der bekannten Behandlung resultiert hier ein schön krystalliner gelblichgrüner Körper vom Schmelzpunkt + 251°, bei welcher Temperatur er sich unter Gasentwicklung zersetzt. Ausbeute: 0,07 g.

Stickstoff-Bestimmung:

angewandt: 0,0671 g gaben 5,7 ccm N, 16°, 741mm.
$C_{23}H_{25}ON$ berechnet N: 4,22 %, gef. 9,91 %.

Darstellung des Methoxy-desoxybenzoinaniles.

Auf $1^1/_2$ Mol. Benzylmagnesiumchlorid (10,8 g) wurde 1 Mol. Anisanilidimidchlorid (10,5 g) angewandt. Zu der ätherischen Benzylmagnesiumchloridlösung wird die ätherische Lösung des Imidchlorides langsam zugegeben und dann $^1/_2$ St. am Rückflusskühler gekocht. Mit Ammoniak und Chlorammon durchgeschüttelt, getrocknet und konzentriert. Beim Abkühlen scheiden sich fast weisse Krystalle ab, die nach dem Trocknen auf Ton, zur Reinigung zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden; Schmelzpunkt + 87°. Der Körper oxydiert sich an der Luft unter Dunklerfärbung und Zerfliessen. Wird er nun einer abermaligen Umkrystallisation unterworfen, so finden wir in der Mutterlauge, speziell auf Zusatz einiger Tropfen Wasser, schneeweisse kleine Blättchen, die aus Alkohol mit Wasser gereinigt den scharfen Schmelzpunkt + 77° zeigen. Die Lauge dieses Körpers oxydiert sich an der Luft weiter und wird dunkelbraun-rot; aus ihr kommen schliesslich gelbe, derbe Krystalle, mit dem festen Schmelzpunkt: + 116°.

Stickstoff-Bestimmung der Körper I. Sm. + 87°.
angewandt: 0,1397 g gaben 5,8 ccm N, 19°, 740 mm.
$C_{21}H_{19}ON$ berechnet N: 4,65 %, gef. 4,72 %.
Die Ausbeuten der beiden anderen Körper, + 77° und + 116°, geben nicht genügend Analysenmaterial.

I. Einwirkung von Magnesiumbrombenzol auf

1) o · Tolylhxdroxylamin.
2) m · „
3) p · „

II. Einwirkung von Naphtylmagnesiumbromid auf

1) o · Tolylhydroxylamin.
2) p · „

I. Einwirkung von Magnesiumbrombenzol auf o-Tolylhydroxylamin.

Auf 4 Mol. Magnesiumbrombenzol (20 g) wurde 1 Mol. o-Tolylhydroxylamin (3 g) zur Einwirkung gebracht. Die Zugabe des o-Tolylhydroxylamin erfolgte tropfenweise unter Abkühlung. Nach kurzem Erwärmen der Gesamtflüssigkeit wurde beim ersten Versuch mit Ammoniak und Chlorammon, bei der Wiederholung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Nach der gleichen bekannten Weiterbehandlung resultierte aus beiden Versuchen, ein Öl, dessen Krystallisation nicht gelang.

I. Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf m-Tolylhydroxylamin.

Die Mengenverhältnisse sind die gleichen wie beim vorhergehenden Versuch. Bei der Zugabe des Hydroxylamin findet keine sichtbare Reaktion statt. Auch bei diesem Versuche wurde einmal mit Ammoniak und Chlorammon ausgeschüttelt, ein Parallelversuch wurde

mit Essigsäure und Eiswasser behandelt. Das Resultat war bei beiden das gleiche, ein dickflüssiges, dunkelbraunes Öl, das sich unter keiner Bedingung krystallisieren liess.

I. Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf p-Tolylhydroxylamin.

4 Mol. Magnesiumbrombenzol werden der Wechselwirkung von 1 Mol. p · Tolylhydroxylamin unterworfen. Beim Zusetzen des letzteren färbt sich die Reaktionsflüssigkeit schön rot. Die ätherische Lösung wurde dann geteilt; ein Teil wurde mit Ammoniak und Chlorammon behandelt und ergab nach Konzentration des Aether schön rote Nadeln, die sich durch ihr Verhalten gegen konz. H_2SO_4 und den Schmelzpunkt + 142 bis 144° als p-Azotoluol erwiesen; der andere Teil zeitigte, genau so behandelt, dasselbe Resultat.

II. Einwirkung von α-Naphtylmagnesiumbromid auf o-Tolyhydroxylamin.

Für 19 g α-Bromnaphtylmagnesium (4 Mol.) wurden 4 g o-Tolylhydroxylamin (1 Mol.) angewandt. Als das Hydroxylamin zugegeben wurde, trat sehr lebhafte Reaktion ein, weshalb Eiskühlung benutzt wurde; die ätherische Lösung färbt sich tief dunkelrot. Der erste Versuch wurde mit Ammoniak und Chlorammon durchgeschüttelt, während der zweite mit verd. Salzsäure behandelt wurde. In beiden Fällen schied sich nach dem Erkalten der konzentrierten Lösung verunreinigtes Naphtalin aus.

II. Einwirkung von Naphtylmagnesiumbromid auf p-Tolylhydroxylamin.

Die Mengenverhältnisse sind wie die soeben angegebenen. Nachdem sich die Reaktion, die bei Zugabe des Hydroxylamin entsteht, gemässigt hatte, wird $^1/_4$ St. am Rückflusskühler erwärmt und dann mit Ammoniak und Chlorammon ausgeschüttelt. Aus der konzentrierten ätherischen Lösung scheidet sich Naphtalin ab. Zu seiner Entfernung wurde durch die alkoholische Lösung Wasserdampf geleitet, bis alles Naphtalin abgetrieben. Es blieb dann ein dunkelbraunes Öl, das sich nicht krystallisieren liess.

Einwirkung vom m-Bromphenylhydroxylamin auf Magnesiumbrombenzol.

4 g Magnesiumbrombenzol (= 4 Mol.) traten mit 1 g m-Bromphenylhydroxylamin (= 1 Mol.) in ätherischer Lösung unter Rotfärbung in Reaction. Die ätherische Flüssigkeit wurde mit ammoniakalischem Chlorammon ausgeschüttelt, getrocknet und konzentriert. Aus der Lösung schieden sich rote Krystalle ab; sie wurden aus warmem Aether durch Zusatz von Alkohol umkrystallisiert. Gelbrote feine Nadeln, Schmelzpunkt + 126°. Diese Krystalle erweisen sich als Diameta-Dibrom-azobenzol. Ausbeute: 0,2 g.

Einwirkung von Magnesiumbromtoluol auf Phenylhydroxylamin.

Fügt man zu einer absoluten ätherischen Lösung von 25 g Magnesiumbromtoluol (= 4 Mol.) eine solche

von 4 g Phenylhydroxylamin, so sieht man keine Reaktion eintreten. Nun zersetzt man die Flüssigkeit mit Eiswasser und Essigsäure. Nach dem Trocknen und Konzentrieren des Aetherates erhält man eine Schmiere. Zur Reinigung wurde sie mit Benzol und Tierkohle gekocht, filtriert und das Filtrat mit Petroläther in grösserer Menge versetzt. Von der sich abscheidenden Schmiere wird abgegossen und konzentriert. Über Nacht fielen grosse nadelförmige Krystalle an; diese wurden auf Ton von der Mutterlauge befreit und aus Petroläther umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nadeln, Schmelzpunkt + 121°. Nach Schmelzpunkt, Löslichkeit und Freiheit von Stickstoff wurden sie als pp-Ditolyl erkannt.

Versuche zur Darstellung neuer Hydroxylamine.

1) Reduktionsversuch des o-Chlornitrobenzol.
2) „ „ o-Nitroanisol.

1) Versuch, o-Nitrobenzol zu reduzieren.

a) 10 g o-Chlornitrobenzol wurden in Alkohol gelöst und dann eine Lösung von 4 g Chlorammon in 20 ccm Wasser zugegeben; die Lösung soll klar bleiben. Im Verlauf von 20 Min. wurden 20 g Zinkstaub allmählich in kleinen Portionen eingetragen. Die ganze Reaktionsflüssigkeit wurde weitere 2 St. kräftig gerührt. Nach dem Absaugen des Zinkstaubes destillierte ich aus dem Filtrat den Alkohol schnell ab, liess erkalten und sättigte mit NaCl. Dann extrahierte ich mit Aether, konzentrierte und erhielt das Ausgangsprodukt nach mehrmaligem Umkrystallisieren zurück.

b) 10 g o-Chlornitrobenzol wurden in absolutem Aether gelöst und mit 10 g aktiviertem Aluminiumgries versetzt. Langsam fügte ich in Portionen 10 ccm Wasser ein. Es beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, die ich nach $^1/_2$ St. unterbrach. Das Aluminiumhydroxyl wurde abfiltriert. Die ätherische Lösung konzentrierte ich und fand ebenfalls das Ausgangsmaterial unverändert vor.

2) Versuch, o-Nitroanisol zu reduzieren.

10 g Nitrokörper wurden in 25 ccm Alkohol gelöst, und mit einer warmen Lösung von 4 g Chlorammon in 100 ccm Wasser versetzt. Dann wurden 250 g Zinkamalgam (5 % Zn) zugefügt und die warm gehaltene Flüssigkeit 2 St. kräftig geschüttelt. Nach dem Absaugen des gebildeten Zinkhydroxyl und der bekannten weiteren Behandlung resultierte o-Nitranisol als Endprodukt.

Versuch,

Triphenylhydrazim aus Diphenylnitrosamin und Phenylmagnesiumbromid dazustellen.

H. Wieland und H. Fressel[1]) haben vor einiger Zeit bei Einwirkung von Diäthylnitrosamin auf Phenylmagnesiumbromid das bisher unbekannte Diäthylphenylhydrazin neben einer zweiten Base dargestellt. Es lag die Möglichkeit vor, dass bei Einwirkung des Diphenylnitrosamin auf Phenylmagnesiumbromid das von Busch und Hobein[2]) gefundene Triphenylhydrazin entsteht.

1) Wieland und Fressel, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 899.
2) Busch und Hobein, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2100.

Diesen Versuch setzte ich mit folgenden Mengen an: 1 g Magnesiumband wird in einer ätherischen Lösung von Brombenzol in der üblichen Weise gelöst. Dann liess ich langsam unter Eiskühlung, weil eine sehr lebhafte Reaktion einsetzt, die ätherische Lösung des Diphenylnitrosamin zutropfen und kocht noch $^1/_4$ St. am Rückflusskühler. Dann wird mit Ammoniak und Chlorammon ausgeschüttelt, der Aether getrocknet und konzentriert. Abscheidung eines grünschwarzen Öles, das auf Zusatz von viel absolutem Alkohol eine Schmiere absetzt. Die abgegossene Flüssigkeit wurde mit Tierkohle gekocht, wurde jedoch nicht heller. Ein einheitlicher Körper konnte aus dem Öl nicht isoliert werden.

Einwirkung von Pikrylchlorid auf

1) Magnesiumjodmethyl.
2) Magnesiumbrombenzol.

Mit der Einwirkung von Organomagnesiumhalogeniden auf aromatische Nitroverbindungen haben sich Pickard und Kenyon[1]) befasst und eine äusserst lebhafte Reaktion festgestellt. Substituierte aromatische Nitroverbindungen waren in ihrem Verhalten noch nicht untersucht. Ich nahm daher Anlass, durch Halogen substituierte Nitrokörper, Pikrylchlorid, in Wechselwirkung mit Organomagnesiumverbindungen, CH_3 und C_6H_5BrMg, zu bringen. Zu einem Erfolg führte diese Versuchsreihe nicht.

1) Zu einer eisgekühlten Lösung von 5,9 g Jodmethylmagnesium in Aether fügte ich die ebenfalls eisgekühlte Pikrylchloridlösung; es bilden sich dabei braune Flocken. Die Reaktionsflüssigkeit wird mit Ammoniak

1) Pickard und Kenyon, Proc. Chem. S. 23, 153; Ch. Z 1907 II. 1063.

und Chlorammon dreimal durchgeschüttelt, der Aether getrocknet, filtriert und konzentriert. Die sich abscheidenden braunschwarzen Krystalle werden mit Alkohol und Tierkohle behandelt; sie werden heller, zeigen jedoch einen in sehr weiten Grenzen liegenden Schmelzpunkt. Der in Alkohol sehr schwer lösliche Rest wurde aus Benzol umkrystallisiert und schöne grosse dunkelrote Krystalle erhalten, die ausserordentlich schnell verwittern. Schmelzpunkt + 189°.

2) Eine Lösung von 10,3 g Magnesiumbrombenzol in Aether wurde, eisgekühlt, mit einer solchen von 11,4 g Pikrylchlorid versetzt, wobei sich braune Flocken bildeten. Nach dem Ausschütteln mit ammoniakalischem Chlorammon wurde der Aether konzentriert. Hier schieden sich dunkelbraune Krystalle aus, die, in Alkohol schwer löslich, aus Benzol krystallisiert wurden. Schmelzpunkt + 189°. Sie verwittern ausserordentlich schnell an der Luft.

Zur Stickstoff-Bestimmung wurde der Körper für die erste Analyse $^1/_2$ St. im Toluolbad getrocknet; für jede weitere abermals 1 St.

1) angewandt: 0,2156 g gaben 36,4 ccm, 17°, 747 mm. Trinitrodiphenyl berechnet N 14,53 %, gef. 19,53 %.
2) angewandt: 0,1708 g gaben 36 ccm N, 18°, 746 mm. $C_{12}H_7O_6N_3$ berechnet N: 14,53 %, gef. 24,27 %.
3) angewandt: 0,1402 g gaben 29,6 ccm N, 19°, 747 mm. $C_{12}H_7O_6N_3$ berechnet N: 14,53 %, gef. 24,26 %.
4) angewandt: 0,0643 g gaben 13,5 ccm N, 17°, 747 mm. $C_{12}H_7O_6N_3$ berechnet N: 14,53 %, gef. 24,29 %.

Aus den Analysen ist zu ersehen, dass der Körper das Trinitrodiphenyl nicht darstellte. Hingegen

stimmen sie auf Pikramid mit 23,95 %; auch der Schmelzpunkt stimmt auf den des Pikramid. Neu wäre meines Wissens die Tatsache, dass Pikramid mit Benzol krystallisiert; so ist auch das erste Analysenresultat zu interpretieren. Vom Pikrylchlorid ist die Fähigkeit, Krystallbenzol einzuschliessen, bekannt [1]).

Vorliegende Untersuchungen wurden auf Anregung des Herrn Prof. Max Busch im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt. Mit stetem, grossem Interesse verfolgte mein hochverehrter Lehrer meine Studien, an denen er regen Anteil nahm. Auch an dieser Stelle sei mir gestattet, meinen aufrichtigsten Dank für die wertvollen Anregungen auszusprechen.

---

1) Mertens, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 844.

Lebenslauf.

Hans Gustav Friedrich Arndt wurde am 24. Dez. 1885 als Sohn des Rentiers Louis Arndt und seiner Gemahlin Berta, geb. Wetzell, zu Berlin geboren. Ich bin Preusse und evangelischer Konfession. Ich besuchte das Kgl. Friedrich-Wilhelm-Gymnasium in Berlin, später das Kgl. Gymnasium in Putbus auf Rügen, das ich nach bestandenem Abiturium verliess, März 1905.

Die Universität Genf besuchte ich im S. S. 1905, vom W. S. 1905/06 bis W. S. 1908/09 studierte ich an der Universität München. Von der Zeit an frequentierte ich die Universität Erlangen, an der ich am 25. Juli 1911 meine Promotionsprüfung bestand.